

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3939831 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 39 831.5
㉑ Anmeldetag: 1. 12. 89
㉒ Offenlegungstag: 7. 6. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C 03 C 10/16
C 03 C 3/078
C 03 C 4/00
A 61 L 27/00
A 61 K 6/06

DE 3939831 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
01.12.88 JP P 306261/88

⑦1 Anmelder:
Nippon Electric Glass Co., Ltd., Otsu, Shiga, JP

⑦4 Vertreter:
Tetzner, V., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Dr.jur., Pat.- u.
Rechtsanw., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Shibuya, Takehiro, Shiga, JP; Matsui, Akira; Morita,
Yoshinori, Kyoto, JP; Okunaga, Kiyoyuki, Shiga, JP;
Ninomiya, Masayuki, Osaka, JP

⑤4 Biokompatible Glaskeramik

Ein mechanisch hochfestes biokompatibles kristallisiertes Glas enthält im wesentlichen sowohl Kristalle aus Tetrakisäure-Fluor-Glimmergruppen als auch aus Kalziumphosphatgruppen. Das kristallisierte Glas besitzt im wesentlichen natriumfreies Oxid, und es kann bei einer zahnmedizinischen Behandlung als Reparaturmaterial eines Zahnes (Zahnersatzmaterial) verwendet werden.

DE 3939831 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kristallisiertes Glas oder Glaskeramik und insbesondere biokompatibles Glas bzw. biokompatible Glaskeramik, das bzw. die zur Reparatur eines beschädigten oder zerstörten Teiles eines Zahnes oder einer ästhetischen Verbesserung (Verblendung) eines Zahnes oder einer anderen zahnmedizinischen Behandlung brauchbar ist.

Es erübrigt sich an sich zu sagen, daß die biokompatiblen Materialien, die beispielsweise als Zahnreparaturmaterialien brauchbar sind, für lebende Körper, wie z. B. menschliche und tierische Körper, nicht schädlich sein dürfen. Unter den anderen verschiedenen Erfordernissen für solche biokompatiblen Materialien sind eine hohe mechanische Festigkeit und eine ausgezeichnete biologische Affinität ebenfalls besonders wichtig.

Obwohl Glimmergruppenkristalle und Kalziumphosphatgruppen, wie Apatit, gut bekannt sind als typische und konventionelle biokompatible Materialien (vgl. japanische Patentanmeldungen, die unter den Nummern 1 99 742/1984 und 10 939/1987 offengelegt sind), haben sie Nachteile.

Das Glimmergruppenkristallglas kann die Erfordernisse für eine ausgezeichnete biologische Affinität nicht zufriedenstellen und besitzt eine niedrige Abmessungsgenauigkeit.

Das Kalziumphosphatgruppen-Kristallglas besitzt eine unzureichende mechanische Festigkeit, insbesondere einen merklichen Festigkeitsabbau aufgrund von Fehlern (Rissen und Sprüngen) oder Mikrobruch.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kristallisiertes Glas (Kristallglas), wie ein biokompatibles Material, z. B. ein Zahnreparaturmaterial, zu schaffen, das eine verbesserte ausgezeichnete mechanische Festigkeit und eine verbesserte ausgezeichnete biologische Affinität besitzt.

Gemäß der Erfindung wird ein biokompatibles kristallisiertes Glas (Kristallglas) durch die Ausbildung gemäß Anspruch 1 erreicht.

Vorzugsweise enthält das biokompatible kristallisierte Glas eine Zusammensetzung — in Gew.-% — entsprechend Anspruch 2. Alternativ enthält das biokompatible kristallisierte Glas eine Zusammensetzung — in Gew.-% — gemäß Anspruch 3.

In dem biokompatiblen kristallisierten Glas (Kristallglas) gemäß der vorliegenden Erfindung sind beide Kristalle bzw. Kristallarten im wesentlichen als Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppen und Kalziumphosphatgruppen, im wesentlichen mit natriumfreiem Oxid enthalten.

Die nachfolgende Beschreibung begründet, warum die Menge jeder Komponente des biokompatiblen kristallisierten Glases der vorliegenden Erfindung auf den beanspruchten Bereich begrenzt ist.

SiO_2 ist eine Komponente des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls ($\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) und wird für eine Erhöhung der Festigkeit in einer Glasmatrixphase benutzt. Wenn die SiO_2 -Menge geringer ist als 40,0%, dann neigt das Glas dazu, bei einer kristallisierenden Wärmebehandlung weich zu werden und sich zu verformen. Falls die SiO_2 -Menge mehr als 70,0% beträgt, ist es schwer, das Glas zu schmelzen, so daß ein gleichförmiges Glas nicht erreicht werden könnte.

MgO ist eine Komponente des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls. Wenn die MgO -Menge geringer als 5,0% ist, dann nimmt die Menge an Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristall merklich ab. Ein sich ergebendes Glas besitzt einen großen Festigkeitsabbau aufgrund eines Fehlers bzw. Risses. Falls die MgO -Menge größer als 34,0% ist, dann ergeben sich heterogene Kristallablagerungen oder -niederschläge, wie Enstatit (MgOSiO_3), bei der kristallisierenden Wärmebehandlung. Ein resultierendes Glas ist wolkig und in seinem Aussehen nicht schön.

F ist eine andere Komponente des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls. Wenn die F-Menge geringer ist als 1,8%, dann nimmt die Menge des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls merklich ab. Ein resultierendes Glas besitzt einen starken Festigkeitsabbau, der auf einen Fehler bzw. Riß zurückzuführen ist. Falls die F-Menge mehr als 11,0% beträgt, dann neigt das Glas dazu, bei der kristallisierenden Wärmebehandlung weich zu werden und sich zu verformen.

Al_2O_3 wird zur Stabilisierung des Kalziumphosphatgruppenkristalls und zur Erhöhung des chemischen Widerstandes verwendet. Wenn Al_2O_3 mehr als 2,0% beträgt, ergeben sich heterogene Kristallablagerungen, wie $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, bei der kristallisierenden Wärmebehandlung. Ein resultierendes Glas ist ebenfalls wolkig und in seinem Aussehen nicht schön, aufgrund des Niederschlags des heterogenen Kristalls, mit einer übermäßigen Härte.

K_2O ist eine andere Komponente des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls. Wenn die K_2O -Menge geringer ist als 4,0%, dann ist ein resultierendes Glas ebenfalls wolkig, und es hat durch den Niederschlag des heterogenen Kristalls, wie Enstatit (MgOSiO_3), kein schönes Aussehen. Falls die K_2O -Menge mehr als 20,0% beträgt, dann lagern sich bei der kristallisierenden Wärmebehandlung große Kristalle der Glimmergruppe ab. Ein resultierendes Glas besitzt keine Gleichförmigkeit.

ZrO_2 wird zur Kontrolle einer Größe des Tetrakisieselsäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls verwendet. Wenn ZrO_2 mehr als 7,0% beträgt, dann lagern sich heterogene Kristalle, wie Enstatit (MgOSiO_3), ab. Ein resultierendes Glas ist durch den Niederschlag des heterogenen Kristalls wolkig.

CaO und P_2O_5 sind Komponenten des Kalziumphosphatgruppenkristalls und werden für eine Erhöhung der biologischen Affinität verwendet. Die Menge jeder von ihr muß 0,01 bis 20,0% betragen. Wenn jede dieser CaO - und P_2O_5 -Mengen geringer ist als 0,01%, dann besitzt das Glas eine unzureichende biologische Affinität, weil Kalziumphosphatgruppenkristall kaum ablagert, wie etwa Apatitkristall ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) oder Trikalziumphosphat ($3\text{CaOP}_2\text{O}_5$) usw. Falls jede der CaO - und P_2O_5 -Mengen mehr als 20,0% beträgt, dann ist ein resultierendes Glas entglasbar, und es ist schwierig, ein gleichförmiges Glas zu erhalten. Weiterhin lagern sich große Körner Apatitkristalle ab, um das Aussehen des Glases herabzusetzen.

Andererseits ist das biokompatible Glas dieser Erfindung durch einen Farbton der Halbundurchsichtigkeit, wie ein Opalglas und gleichartig dem natürlichen Zahn, gekennzeichnet. Selbst wenn der Farbton des Glases

etwas unterschiedlich ist von verschiedenen menschlichen natürlichen Zähnen, so ist es möglich, den Farbton des Glases in Übereinstimmung mit jedem natürlichen Zahn herzustellen.

Ein Verfahren der Farbgebung ist die Verwendung eines Färbemittels, wie z. B. CeO_2 , MnO_2 , Übergangsmetalloxid, Edelmetalloxid, Edelmetallhalogenid, Edelmetallsalz und/oder andere. Die Färbemittelmenge beträgt vorzugsweise 0,01 bis 8% gegenüber 100% Glas in bezug auf das Gewicht. Wenn die Färbemittelmenge geringer ist als 0,01%, dann könnte das Mittel nicht wirksam werden, um den Farbton des Glases zu verändern. Falls die Färbemittelmenge größer als 8% ist, dann könnte der Farbton des Glases sich in eine dunkle Farbe ändern.

Ein anderes Verfahren besteht darin, das Glas mit einer gewünschten Glasur zu überziehen.

Diesem biokompatiblen kristallisierten Glas dieser Erfindung kann irgendeine Komponente hinzugefügt werden, solange sie den Tetrakisäure-Fluor-Glimmergruppen oder den Kalziumphosphatgruppen anpaßbar ist. Diese Komponente ist beispielsweise ein Oxid von Metallen in der ersten oder zweiten Gruppe der periodischen Tabelle und Übergangsmetalloxid.

Weiterhin, gemäß der vorliegenden Erfindung, verbietet es das Glas, daß es Na_2O enthält, weil ein gleichförmiges Glas nicht erhalten werden könnte und das Aussehen des Glases durch ein großes Kornanwachsen des Tetrakisäure-Fluor-Glimmergruppenkristalls nicht schön ist.

Beispiele

Tabelle 1 veranschaulicht Bestandteile von verschiedenen biokompatiblen Gläsern gemäß der vorliegenden Erfindung sowie ihre Eigenschaften, d. h. biologische Affinität, Biegefestigkeit und Aussehen.

Tabelle 1

	Beispiel 1	2	3	4	5	6	7	8
Bestandteile (Gew.-%)								
SiO_2	57,2	61,7	57,1	47,1	52,0	53,9	59,7	33,5
MgO	17,3	15,9	11,7	21,5	15,3	16,6	17,8	3,8
F	5,5	5,6	5,9	5,0	6,0	5,2	5,0	—
Al_2O_3	—	1,8	—	—	1,8	—	—	4,7
K_2O	12,5	11,5	13,0	12,8	17,0	12,2	12,9	—
ZrO_2	4,5	—	4,8	4,2	—	4,5	4,6	—
CaO	1,6	1,9	3,1	6,0	2,8	2,1	—	41,8
P_2O_5	1,4	1,6	2,6	3,4	5,1	3,6	—	16,2
CeO_2	—	—	1,8	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	1,9	—	—
Biologische Affinität	ausgez.	ausgez.	ausgez.	ausgez.	ausgez.	ausgez.	gut	ausgez.
Biegefestigkeit (kg/cm^2)	1650	1400	1800	1450	1500	1500	1400	700
Aussehen	gut	gut	ausgez.	gut	gut	ausgez.	gut	gut

Jedes Beispiel wurde in folgender Weise hergestellt. Jedes Rohglasmaterial oder jede Glascharge wurde in Übereinstimmung mit den Bestandteilen der Tabelle 1 zubereitet. Das Rohglasmaterial wurde in einen Platin-Schmelztiegel eingegeben und in einem Elektroofen bei einer Temperatur von 1300 – 1550°C (vorzugsweise etwa 1450°C) während 2 – 6 Stunden (vorzugsweise etwa 4 Stunden) geschmolzen. Dann wurde das geschmolzene Glas zu einem festen Stück geformt, das durch Gießen eine gewünschte Form aufweist. Das feste Stück wurde in einem Elektroofen bei einer Temperatur zwischen etwa 600 – 1150°C (vorzugsweise etwa 1050 – 1075°C) während etwa 1 – 10 Stunden (vorzugsweise etwa 4 Stunden) erhitzt, und man erhielt eine biokompatible kristallisierte Glasprobe.

Bezogen auf die Tabelle 1 stellen die Beispiele (Proben) Nr.1 – 6 Gläser gemäß der vorliegenden Erfindung dar, während die Beispiele Nr.7 und 8 Gläser entsprechend dem Stand der Technik darstellen.

— Test 1 —

Jedem der Beispiele Nr.1 – 6 wurde durch den Pulver-Röntgenstrahlen-Reflexionsverfahren bestätigt, daß es eine Anzahl von Tetrakisäure-Fluor-Glimmergruppenkristallen und Apatitkristallen aufweist. Durch Scanner-Elektronenmikroskop wurde bestätigt, daß diese Kristalle vernetzt und in der Glasphase dispergiert waren.

Auf der anderen Seite hatte Beispiel Nr.7 nur eine Anzahl von Tetrakisäure-Fluor-Glimmergruppenkristallen, und Beispiel Nr.8 hatte eine Anzahl von Apatitkristallen.

— Test 2 —

Jedes der Beispiele Nr. 1 – 8 wurde in einen Plattenkörper mit einer Größe von 8 × 1 mm und einen Plattenkörper mit einer Größe von 3 × 4 × 36 mm geformt.

Jeder Plattenkörper wurde auf eine biologische Affinität durch Kultivierung einer menschlichen Hautfaserblase (Hautfaserteilchen) auf beiden Oberflächen, von denen jeweils eine eine polierte Oberfläche und eine eine grobe Oberfläche war, während 48 Stunden bei 37°C entsprechend gemessen.

Ferner wurde jedes Beispiel bzw. jede Probe auf Biegefestigkeit unter Verwendung eines 3 × 4 × 36 mm großen Plattenkörpers durch den Dreipunkt-Belastungstest mit 30 mm Spannweite bei 0,5 mm/min Kreuzkopfgeschwindigkeit gemessen, nachdem ein Abrieb an dem Plattenkörper durch ein Schleifpapier bewirkt wurde.

Das Resultat ist ebenfalls in Tabelle 1 veranschaulicht. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, besitzen die Beispiele Nr.1 – 6 der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete biologische Affinität und eine hohe Biegefestigkeit im Vergleich zu den Beispielen 7 und 8 des Standes der Technik.

— Test 3 —

Von jedem oben erwähnten geschmolzenen Glas wurde ein Abguß durch das Wachsguß-(Feinguß-)Verfahren wie folgt angefertigt.

Ein Paraffinwachs (Hartwachs) wurde in eine Originalform eingegeben und dann verfestigt oder ausgehärtet, um ein Wachsmo-
 15 del zu bilden. Das Wachsmo-
 20 del wurde dann in einer aus Paraffin hergestellten Gießleitung abgelagert und in eine Umhüllungsaufschlämmung versenkt, die aus Ethylenkieselsäuresalzgruppen hergestellt worden war. Nachdem die Umhüllungsaufschlämmung verfestigt oder ausgehärtet war, wurden die Umhüllungsaufschlämmung, die Gießleitung und das Wachsmo-
 20 del allmählich erhitzt auf eine erhöhte Temperatur von 120–150°C und gebrannt bzw. verascht. Dann wurden die Umhüllungsaufschlämmung, die Gießleitung und das Wachsmo-
 20 del allmählich erhitzt auf eine erhöhte Temperatur von 700 bis 800°C und dort eine gewünschte Zeit gehalten, wobei eine Gußform erhalten wurde.

Andererseits wurde das geschmolzene Glas geteilt, um eine Anzahl kleiner Blöcke zu erhalten, und es wurde erneut geschmolzen bei 1300–1500°C.

Das geschmolzene Glas wurde in die Gußform eingeblasen, und es wurde ein Glaskörper mittels einer Schleudergußmaschine geformt.

Nachdem der Glaskörper aus der Gußform herausgenommen worden war, wurde er auf etwa 1000–1100°C während etwa 4 Stunden erhitzt.

Nachdem der Glaskörper jedes der Beispiele Nr.1–8 visuell betrachtet worden war, wurde die Tatsache
 30 festgestellt, daß jeder Glaskörper eine gute Halbdurchsichtigkeit hatte, wie in Tabelle 1 aufgezeigt; insbesondere die Beispiele Nr.3 und 6 hatten einen ausgezeichneten Farbton, ähnlich einem natürlichen Zahn, und ein besonders schönes Aussehen, wegen des Hinzufügens des Färbemittels (Farbstoffes).

Patentansprüche

35 1. Mechanisch hochfestes biokompatibles kristallisiertes Glas, enthaltend sowohl Kristalle aus Tetrakieselsäure-Fluor-Glimmergruppen als auch aus Kalziumphosphatgruppen, wobei dieses kristallisierte Glas im wesentlichen natriumfreies Oxid aufweist.

40 2. Biokompatibles kristallisiertes Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus im wesentlichen folgenden Bestandteilen (in Gew.-%):

45 40,0–70,0% SiO₂,
 5,0–34,0% MgO,
 1,8–11,0% F,
 0–2,0% Al₂O₃,
 4,0–20,0% K₂O,
 0–7,0% ZrO₂,
 0,01–20,0% CaO und
 0,01–20,0% P₂O₅.

50 3. Biokompatibles kristallisiertes Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus im wesentlichen folgenden Bestandteilen (in Gew.-%):

55 42,0–65,0% SiO₂,
 7,0–25,0% MgO,
 2,5–8,0% F,
 0–1,9% Al₂O₃,
 8,0–18,0% K₂O,
 0–6,0% ZrO₂,
 60 0,5–10,0% CaO und
 0,5–10,0% P₂O₅.